

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-302431  
(P2001-302431A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001.10.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース (参考)
A 6 1 K	7/00	A 6 1 K	7/00
			B 4 C 0 8 3
			J
	7/021		7/021
	7/48		7/48
C 0 1 B	25/32	C 0 1 B	25/32
			B
		審査請求	未請求 請求項の数12 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2000-120213(P2000-120213)

(22) 出願日 平成12年4月21日 (2000.4.21)

(71) 出願人 000003887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 田邊 勝

千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学  
株式会社内

(72) 発明者 高木 斗志彦

千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学  
株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸カルシウム微粒子を含有する化粧料

(57) 【要約】

【課題】 リン酸カルシウムを用いることにより、皮膚障害等の問題を生じることのない、安全性に優れた化粧料を提供し、さらに微粒子状のリン酸カルシウムを化粧料中に均一に分散させることにより、延展性等の使用感に優れ、リン酸カルシウム微粒子を化粧面に均一に塗布することができ、その結果、透明感に優れ、自然な仕上がりが見られる化粧料を提供する。

【解決手段】 カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物 (A) と、粒径500nm以下のリン酸カルシウム微粒子 (B) とを、(A) : (B) = 10 : 90 ~ 99.99 : 0.01 (重量比) の範囲で含有することを特徴とする化粧料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物（A）と、粒径500nm以下のリン酸カルシウム微粒子（B）とを、（A）：（B）＝10：90～99.99：0.01（重量比）の範囲で含有することを特徴とする化粧料。

【請求項2】 カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物（A）を含有する水系媒体中に粒径500nm以下のリン酸カルシウム微粒子を分散してなる分散安定性に優れた高分子化合物／リン酸カルシウム微粒子分散溶液を含有することを特徴とする請求項1記載の化粧料。

【請求項3】 カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物（A）を含有する水系媒体中に粒径500nm以下のリン酸カルシウム微粒子を分散してなる分散安定性に優れた高分子化合物／リン酸カルシウム微粒子分散溶液から製造される高分子化合物／リン酸カルシウム微粒子複合体を含有することを特徴とする請求項1記載の化粧料。

【請求項4】 カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物（A）が合成高分子化合物である請求項1～3のいずれかに記載の化粧料。

【請求項5】 合成高分子化合物がエチレン性不飽和化合物の重合体である請求項4記載の化粧料。

【請求項6】 エチレン性不飽和化合物の重合体が、（メタ）アクリルアミド系重合体、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、およびビニルピロリドン系重合体のいずれかである請求項5記載の化粧料。

【請求項7】 エチレン性不飽和化合物の重合体が、  
①エチレン性の不飽和カルボン酸アミド化合物1～10重量％と、共重合可能なエチレン性の不飽和化合物0～99重量％の重合体である（メタ）アクリルアミド系重合体、

②エチレン性の不飽和カルボン酸と、酢酸ビニルとの重合体をケン化して製造されたものであるカルボキシル基変性ポリビニルアルコール、および

③N-ビニル-2-ピロリドン1～99.9重量％と、共重合可能なエチレン性の不飽和化合物0.1～99重量％の重合体であるビニルピロリドン系重合体のいずれかである請求項5記載の化粧料。

【請求項8】 カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物（A）が多糖類である請求項1～3のいずれかに記載の化粧料。

【請求項9】 多糖類がカルボキシメチルセルロースである請求項8記載の化粧料。

【請求項10】 リン酸カルシウムが水酸化カルシウムとリン酸を反応して製造されるものであることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の化粧料。

【請求項11】 微粒子分散溶液がカルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物（A）存在下

に、リン酸カルシウムを製造して得られるものであることを特徴とする請求項2～10のいずれかに記載の化粧料。

【請求項12】 リン酸カルシウムが水酸化カルシウムとリン酸を反応して製造されることを特徴とする請求項11記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリン酸カルシウム微粒子を含有する化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、雲母チタン、タルク、カオリン等の顔料が化粧品に配合される顔料として使用されているが、これらの顔料の多量使用による皮膚への障害の問題が近年指摘されている。化粧料は皮膚に直接接触し、さらに長時間接触していることが多いことから皮膚に影響を与えやすく、そのために生体親和性が高く、皮膚障害等を起こさない、生体に安全な化粧料が求められている。

【0003】ヒドロキシアパタイト（以下HApと略称する）やリン酸三カルシウムのような生物学的に毒性がなく、有機物との親和性の高いリン酸カルシウム類を化粧品顔料として使用した場合、前述の皮膚障害の問題を回避できる可能性がある。HApは、脊椎動物の骨や歯などの硬組織を構成する無機成分であることから生体親和性に優れ、人工骨、人工歯根、人工関節などの硬組織代替材料として実用化が研究されている素材である。このような生体親和性が高い素材を化粧品顔料に用いることにより、皮膚や生体にとって安全で、皮膚障害を起こさない化粧料を得ることが可能となる。また、HApは有機物との親和性が高く、脂肪や蛋白質等の皮脂老廃物をよく吸着する性質を有しているために化粧品顔料として非常に有用な素材である。これらのことから、従来の顔料の代替品としてリン酸カルシウム、特にHApを素材とする化粧品顔料の研究開発が進められている。

【0004】従来から化粧料には、延展性等の使用感を良くするために形状が球形の粉末が使用されており、HApを化粧品用顔料として使用する場合にも、主にその形状が球形のものが使用されている。球形の顔料を配合した化粧料では延展性は良くなるが、一方で肌への密着性に乏しくなり、くすみなどを生じやすくなる。化粧料にくすみなどを防止するために十分な量を配合すると、塗布した化粧面が粉っぽく感じたり、厚化粧感を呈したり、さらに化粧料に配合されている他の成分の効果を十分に得ることができなくなることがある。また、球形のHAp粒子は、基本的に一次粒子の凝集体である二次粒子からなるものであるため、粒子の強度は決して大きいものではなく、化粧品に配合した際にその球形の凝集状態が崩れ、球形の状態を保持できずに延展性に乏しくなることがある。また、HApは凝集した形態をとりやす

いことから均一に化粧料中に分散させにくく、特に配合量が少なく、含水量の多い液状の化粧料においては、HAp粒子が分離沈降してしまうことがあり、さらに凝集粒子のために化粧面に均一に塗布できずにムラを生じ、十分な効果が得られないことがある。これらのようなことから、リン酸カルシウム粒子を含有しながら延展性に優れ、さらにくすみやムラなどを生じさせず、自然な仕上がりが得られる化粧料が求められている。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】リン酸カルシウムを用いることにより、皮膚障害等の問題を生じることのない、安全性に優れた化粧料を提供し、さらに微粒子状のリン酸カルシウムを化粧料中に均一に分散させることにより、延展性等の使用感に優れ、リン酸カルシウム微粒子を化粧面に均一に塗布することができ、その結果、透明感に優れ、自然な仕上がりが得られる化粧料を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前述の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物を用いることにより、リン酸カルシウム微粒子が安定に分散することを見だし、その高分子化合物／リン酸カルシウム微粒子分散溶液、またはその分散溶液から製造される高分子化合物／リン酸カルシウム微粒子複合体を含有する化粧料は、生体親和性の高いリン酸カルシウムを用いていることから生体に安全で皮膚障害等を起こす心配がなく、また、微粒子が均一に分散していることから良好な延展性を有し、くすみやムラを生じさせず、その結果透明感に優れた自然な仕上がりが得られ、さらに化粧持ちの良い化粧料となることを見出し本発明に至った。

【0007】すなわち本発明は(1)カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物(A)と、粒径500nm以下のリン酸カルシウム微粒子(B)とを、(A):(B)=10:90~99.99:0.01(重量比)の範囲で含有することを特徴とする化粧料、(2)カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物(A)を含有する水系媒体中に粒径500nm以下のリン酸カルシウム微粒子を分散してなる分散安定性に優れた高分子化合物／リン酸カルシウム微粒子分散溶液を含有することを特徴とする(1)記載の化粧料、(3)カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物(A)を含有する水系媒体中に粒径500nm以下のリン酸カルシウム微粒子を分散してなる分散安定性に優れた高分子化合物／リン酸カルシウム微粒子分散溶液から製造される高分子化合物／リン酸カルシウム微粒子複合体を含有することを特徴とする(1)記載の化粧料、(4)カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物(A)が合成高分子化合物である、(1)~(3)のいずれかに記載の化粧料、

(5)合成高分子化合物がエチレン性不飽和化合物の重合体である、(4)記載の化粧料、(6)エチレン性不飽和化合物の重合体が、(メタ)アクリルアミド系重合体、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、およびビニルピロリドン系重合体のいずれかである、(5)記載の化粧料、(7)エチレン性不飽和化合物の重合体が、

①エチレン性の不飽和カルボン酸アミド化合物1~100重量%と、共重合可能なエチレン性の不飽和化合物0~99重量%の重合体である(メタ)アクリルアミド系重合体、

②エチレン性の不飽和カルボン酸と、酢酸ビニルとの重合体をケン化して製造されたものであるカルボキシル基変性ポリビニルアルコール、および

③N-ビニル-2-ピロリドン1~99.9重量%と、共重合可能なエチレン性の不飽和化合物0.1~99重量%の重合体であるビニルピロリドン系重合体のいずれかである、(5)記載の化粧料、(8)カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物(A)が多糖類である(1)~(3)のいずれかに記載の化粧料、

(9)多糖類がカルボキシメチルセルロースである

(8)記載の化粧料、(10)リン酸カルシウムが水酸化カルシウムとリン酸を反応して製造されるものであることを特徴とする(1)~(9)のいずれかに記載の化粧料、(11)微粒子分散溶液がカルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物(A)存在下に、リン酸カルシウムを製造して得られるものであることを特徴とする(2)~(10)のいずれかに記載の化粧料、(12)リン酸カルシウムが水酸化カルシウムとリン酸を反応して製造されることを特徴とする(11)記載の化粧料、に関するものである。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明について更に詳しく説明すると、本発明の特徴は、カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物(A)を用いることにより、リン酸カルシウム微粒子(B)を水系媒体中に安定に分散することが可能になり、この高分子化合物／リン酸カルシウム微粒子分散溶液、またはその分散溶液から製造される高分子化合物／リン酸カルシウム微粒子複合体を含有することにより、肌にやさしく、良好な延展性を有し、自然な仕上がりが得られる化粧料を製造することができる点にある。

【0009】本発明で使用される水溶性または水分散性の高分子化合物は、天然高分子化合物または合成高分子化合物のいずれでもよいが、分子内にカルボキシル基を含むことが必須である。本発明で使用される天然高分子化合物の例としては、アルギン酸、ペクチン、キサンタンガム、アラビアガム、コンドロイチン硫酸ナトリウム、ヒアルロン酸等の多糖類、コラーゲン、カゼイン、ゼラチン等の蛋白質等があげられる。

【0010】本発明で使用される合成高分子化合物は、原料に化学的な反応処理を行うことにより合成される化合物を意味し、天然高分子化合物を変性したもの（半合成高分子化合物）も含まれる。本発明で使用される半合成高分子化合物は、分子内にカルボキシル基を含む化合物であり、それらの例として、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルキチン、カルボキシメチルデンプン、アルギン酸アロピレングリコールなどがあげられる。一方、モノマーを原料として重合反応により合成される合成高分子化合物は、主鎖構造の違いにより、ポリオレフィン鎖、ポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリアミン鎖、ポリアミド鎖、ポリウレタン鎖、ポリシリルエーテル鎖、ポリスルホン鎖などに分類される。これらの主鎖構造の側鎖にカルボキシル基を含むもの、または末端にカルボキシル基を含むものが、本発明の対象とする合成高分子化合物の基本構造である。これらの基本構造を持つ高分子化合物の中で、水溶性あるいは水分散性を示すものが本発明の対象とする合成高分子化合物である。本発明で用いられる合成高分子化合物の主鎖構造は、上記基本構造を持つものであれば特に限定されない。一般的に水溶性あるいは水分散性を示す合成高分子化合物の中で広く使用されているものの一つに、ポリオレフィン鎖を主鎖にもつ化合物があげられる。これらの化合物は、エチレン性不飽和化合物をラジカル重合またはイオン重合することにより合成できる。何れの方法も使用することができるが、経済的な観点から見ればラジカル重合が有利である。

【0011】水溶性または水分散性を示すポリオレフィン鎖を主鎖に持つ高分子化合物には、アクリルアミド類やN-ビニル-2-ピロリドンに代表されるような親水性モノマーを重合したものと、ポリビニルアルコール類に代表されるような、重合体を得た後で化学反応により親水基を生成するものがある。

【0012】前者の例として、使用可能な親水性モノマーには、エチレン性の非イオン性親水性不飽和化合物とエチレン性のイオン性不飽和化合物がある。

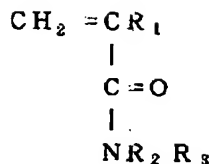
【0013】エチレン性の非イオン性親水性不飽和化合物の例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチ

ルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジエチルメタクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-アクリロイルピロリジン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルモルホリン、N、N-ジ-n-プロピルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-n-ヘキシルアクリルアミド、N-n-ヘキシルメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-n-オクチルアクリルアミド、N-n-オクチルメタクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-ドデシルアクリルアミド、N-n-ドデシルメタクリルアミド、N、N-ジグリシジルアクリルアミド、N、N-ジグリシジルメタクリルアミド、N-(4-グリシドキシブチル)アクリルアミド、N-(4-グリシドキシブチル)メタクリルアミド、N-(5-グリシドキシペンチル)アクリルアミド、N-(6-グリシドキシヘキシル)アクリルアミド、N、N'-メチレンビスアクリルアミド、N、N'-エチレンビスアクリルアミド、N、N'-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、マレイン酸ジアミド、マレイン酸モノアミド、フマル酸ジアミド、フマル酸モノアミド、イタコン酸ジアミド、イタコン酸モノアミド等の不飽和カルボン酸アミド化合物類、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニル-5-メチルオキサゾリドン、N-ビニルスクシンイミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アリルアルコール、メタリルアルコール等をあげることができる。

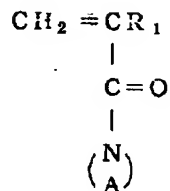
【0014】不飽和カルボン酸アミド化合物の中では、下記の一般式(1)又は(2)で表されるものが好ましい。

【0015】

【化1.】



(1)



(2)

〔式中、 $\text{R}_1$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  はそれぞれ独立して水素原子または炭素数が1～6の直鎖または分岐のアルキル基、

Aは  $-(\text{CH}_2)_n-$  ( $n$ は4～6の整数を表す) または  $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$  を表す。〕

【0016】エチレン性の親水性不飽和化合物のイオン性化合物のなかで、アニオン性を示す化合物の例としては、不飽和カルボン酸化合物、不飽和スルホン酸化合物、その他のアニオン性不飽和化合物等からなる群より選択された一種以上の化合物である。本発明では、その中で不飽和カルボン酸化合物は必須成分であるが、不飽和カルボン酸化合物だけでなく、不飽和カルボン酸アミド化合物や不飽和カルボン酸エステル化合物などのように、加水分解等の後反応によりカルボキシル基を生成することが可能なものを共重合成分として含有するものでもよく、後反応によりカルボキシル基を生成させても良い。不飽和カルボン酸化合物は不飽和化合物総量に対して概ね0.1～80モル%または0.1～80重量%、好ましくは0.5～50モル%または0.5～50重量%共重合される。

【0017】不飽和カルボン酸化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、アングリカ酸、チグリン酸、2-ペンテン酸、 $\beta$ -メチルクロトン酸、 $\beta$ -メチルチグリン酸、 $\alpha$ -メチル-2-ペンテン酸、 $\beta$ -メチル-2-ペンテン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、 $\alpha$ -ジヒドロムコン酸、2,3-ジメチルマレイン酸、2-メチルグルタコン酸、3-メチルグルタコン酸、2-メチル- $\alpha$ -ジヒドロムコン酸、2,3-ジメチル- $\alpha$ -ジヒドロムコン酸等の酸およびそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等をあげることができる。

【0018】不飽和スルホン酸化合物としては、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、 $\alpha$ -アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸等のスルホン酸およびそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等をあげることができる。

【0019】その他のアニオン性不飽和化合物としては、リン酸モノ(2-ヒドロキシエチル)メタクリルエステル等のリン酸およびそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等をあげることができる。

ウム塩、有機アミン塩等をあげることができる。

【0020】エチレン性の親水性不飽和化合物のイオン性化合物のなかで、カチオン性を示す化合物の例としては、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート(DA)、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート(DM)、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド(DMAPAA)、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド(DMAPMA)等の塩基性ビニル化合物とそれらの塩および、アリルアミン、N-メチルアリルアミン、2-メチルアリルアミン、ジアリルアミン等のアリルアミン類とそれらの塩等がある。さらには、DA、DM、DMAA、DMAPMA等をジメチル硫酸、メチルクロライドやメチルプロミド等のハロゲン化アルキル類、アリルクロライド、ベンジルクロライドやベンジルプロミド等のハロゲン化ベンジル類、エピクロロヒドリンやエビプロモヒドリン等のエビハロヒドリン類、プロピレンオキシドやスチレンオキシド等のエポキシ類で四級化したビニル化合物や、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドなどをあげることができる。

【0021】上記エチレン性の親水性不飽和化合物には、水溶性あるいは水分散性を損なわない程度にエチレン性の疎水性不飽和化合物を共重合することが可能である。疎水性不飽和化合物の共重合比率は、モノマーの種類や共重合の組み合わせ等により変わるので特定できないが、比率が高くなると水溶性を失うため、疎水性不飽和化合物の量は概ね99～0重量%の範囲であって、しかも共重合体の水溶性を失わない程度に抑える必要がある。

【0022】エチレン性の疎水性不飽和化合物の例としては、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、ジエン化合物、不飽和カルボン酸エステル化合物、ビニルアルキルエーテル化合物、その他のビニル化合物、および疎水性アリル化合物からなる群より選択された一種以上の化合物である。

【0023】芳香族ビニル化合物は、スチレン、 $\alpha$ -メ

チルスチレン、 $\alpha$ -クロロスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、*o*-クロロスチレン、2, 5-ジクロロスチレン、3, 4-ジクロロスチレン、ジメチルスチレン、ジビニルベンゼン等をあげることができる。

【0024】シアン化ビニル化合物は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等をあげることができる。

【0025】ジエン化合物は、アレン、ブタジエン、イソプレン等のジオレフィン化合物および、クロロプレン等をあげることができる。

【0026】不飽和カルボン酸エステル化合物は、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロポキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、イソプロポキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、およびエポキシアクリレート類やウレタンアクリレート類のジビニル化合物等をあげることができる。

【0027】ビニルアルキルエーテル化合物は、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソプロピルエーテル、ビニル*n*-プロピルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニル2-エチルヘキシルエーテル、ビニル*n*-オクタデシルエーテル等をあげることができる。

【0028】その他のビニル化合物としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、エチレン、プロピレン、ブテン、 $\alpha$ -オレフィン等のオレフィン類、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン化合物、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン類、アジピン酸ジビニル、セバシン酸ジビニル等のジビニルエ

ステル類、ジエチルフマレート、ジメチルイタコネート等のカルボン酸ジアルキルエステル類、マレイミド、*N*-フェニルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド等をあげることができる。

【0029】さらに、疎水性のアリル化合物としては、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、ジエチレングリコールジアリルカーボネート、トリアリルシアヌレート等をあげることができる。

【0030】本発明に用いられる親水性モノマーの重合体を製造する方法は、公知の重合方法、例えば水溶液重合、沈殿重合、乳化重合等を用いることができる。回分重合、半回分重合の何れの組み合わせでもよく、重合方法は何等制限されない。

【0031】ラジカル重合を行う場合、通常はラジカル重合開始剤の存在下、重合溶液を所定温度に保つことにより重合を行う。重合中同一温度に保つ必要はなく、重合の進行にともない適宜変えてよく、必要に応じて加熱あるいは除熱しながら行う。

【0032】重合温度は、使用するモノマーの種類や重合開始剤の種類などにより異なり、単一開始剤の場合には概ね30~100℃の範囲であり、レドックス系重合開始剤の場合にはより低く、一括で重合を行う場合には概ね-5~50℃であり、逐次添加する場合には概ね30~90℃である。重合器内の雰囲気は特に限定はないが、重合を速やかに行わせるには窒素ガスのような不活性ガスで置換した方がよい。重合時間は特に限定はないが、概ね1~40時間である。

【0033】重合溶媒としては水を用いるが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、エチレングリコール、プロピレングリコール等の有機溶剤を併用してもよい。重合濃度は、モノマー濃度で1~40重量%、好ましくは2~30重量%である。

【0034】ラジカル重合開始剤としては、一般の水溶性の開始剤が使用できる。過酸化物系では、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、*tert*-ブチルパーオキサイド等があげられる。この場合、単独でも使用できるが、還元剤と組み合わせてレドックス系重合剤としても使える。還元剤としては、例えば亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、鉄、銅、コバルト等の低次のイオンの塩、次亜リン酸、次亜リン酸塩、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン等の有機アミン、更にはアルドース、ケトース等の還元糖等をあげることができる。また、アゾ化合物系では、2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパン塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレイン酸及びその塩等を使用することができる。更に上記した重合開始剤を2種以上併用してもよい。重合開始剤の添加量は、単量体に対して0.0001~10重量%の範囲であり、好ましくは0.01~8重量%である。また、レドックス系の場合には、重合開始剤に対し

て還元剤の添加量はモル基準で0.1~100%、好ましくは0.2~80%である。

【0035】親水性モノマーの重合は、分子量あるいは重合速度を調整するなどの目的で、必要に応じてpH調整剤、連鎖移動剤等を使用してもよい。

【0036】pH調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基類、エタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の有機塩基類、及び炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム等の塩類等があげられる。

【0037】連鎖移動剤としては、イソプロピルアルコール、 $\alpha$ -チオグリセロール、メルカプトコハク酸、チオグリコール酸、トリエチルアミン、次亜リン酸ナトリウム等のなかから1種または2種以上の混合物を適宜使用することができる。

【0038】また、金属イオンを封止するあるいは重合速度を調整する等の目的で、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム(EDTA-Na)や尿素、チオ尿素等の化合物を併用してもよい。pH調整剤、連鎖移動剤等の使用量は、使用目的に応じて異なるが、概ねモノマー重量に対してpH調整剤は100ppm~10%、連鎖移動剤やその他の添加剤は1.0ppm~5.0%の範囲にある。

【0039】本発明で使用される(メタ)アクリルアミド系重合体やビニルピロリドン系重合体のような、親水性モノマーを重合して得た重合体の分子量は、ポリマー構造(直鎖/分岐など)により異なるが、概ね $1.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^6$ の範囲に及ぶ。 $1.0 \times 10^3$ 以下の分子量ではポリマー自体の特性低下に加えて、リン酸カルシウム微粒子への吸着力が低いため安定な分散溶液とならず、 $5.0 \times 10^6$ 以上の分子量では粒子間の架橋反応が優先するため、安定な分散溶液とならない。また、重合体に含まれるカルボキシル基量は、概ね0.1~80モル%または0.1~80重量%、好ましくは0.5~50モル%または0.5~50重量%の範囲にある。

【0040】次に、重合体を得た後で化学反応により親水基を生成する例には、ポリビニルアルコール(PVA)やポリビニルアミンなどがあるが、カルボキシル基を分子内に持つ高分子化合物であれば、何れも使用できる。それらの中でもPVAが最も好ましい。PVAとしては、分子内にカルボキシル基を有するポリビニルアルコール系重合体(カルボキシル基変性ポリビニルアルコール)が用いられ、通常はビニルエステル化合物とエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体をケン化したもの、および/または末端にチオール基を有するポリビニルアルコール系重合体の存在下、エチレン性不飽和カルボン酸をラジカル共重合したものが使用される。

【0041】上記のビニルエステル化合物としては、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニ

ル、イソ酪酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、カプリル酸ビニル等をあげることができるが、工業的には酢酸ビニルが好ましい。

【0042】上記エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、アングリカ酸、チグリン酸、2-ペンテン酸、 $\beta$ -メチルクロトン酸、 $\beta$ -メチルチグリン酸、 $\alpha$ -メチル-2-ペンテン酸、 $\beta$ -メチル-2-ペンテン酸等の不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、 $\alpha$ -ジヒドロムコン酸、2,3-ジメチルマレイン酸、2-メチルグルタコン酸、3-メチルグルタコン酸、2-メチル- $\alpha$ -ジヒドロムコン酸、2,3-ジメチル- $\alpha$ -ジヒドロムコン酸等の不飽和ジカルボン酸およびそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等をあげることができる。

【0043】また、エチレン性不飽和カルボン酸の代りに、ケン化反応時にカルボキシル基を生成するエチレン性不飽和カルボン酸エステル、エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル、エチレン性不飽和ジカルボン酸ジエステル、エチレン性不飽和カルボン酸アミドなどを共重合してもよい。また、エチレン性不飽和カルボン酸とこれらのケン化反応時にカルボキシル基を生成する化合物と一緒に共重合しても差し支えない。さらには、カルボキシル基変性ポリビニルアルコールの水溶性や安定性等に支障をきたさない程度に他の共重合可能なモノマーと共重合させることも可能である。

【0044】重合およびケン化方法は特に制限はなく、例えば特開昭53-91995号公報に開示されているような、公知の方法に従ってカルボキシル基変性ポリビニルアルコールを製造することができる。

【0045】末端にチオール基を有するポリビニルアルコール系重合体は、チオ酢酸のようなチオール基を含有する連鎖移動剤の存在下にビニルエステル化合物を重合し、その後ケン化反応を行うことにより得られる。重合の際には、カルボキシル基変性ポリビニルアルコールの水溶性や安定性等に支障をきたさない程度に共重合可能なモノマーと共重合させることも可能である。この末端にチオール基を有するポリビニルアルコール系重合体存在下にエチレン性不飽和カルボン酸をラジカル共重合すれば、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール(ブロック共重合体)が製造される。これらのブロック重合の際にも、カルボキシル基変性ポリビニルアルコールの水溶性や安定性等に支障をきたさない程度に共重合可能なモノマーを共重合させることが可能である。その量は使用するモノマーの種類により異なるが、ケン化反応前のビニルエステル化合物に対して概ね1~50重量%の範囲にある。

【0046】共重合可能なモノマーには、エチレン性不



飽和カルボン酸、エチレン性不飽和カルボン酸エステル、エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル、エチレン性不飽和ジカルボン酸ジエステル、エチレン性不飽和カルボン酸アミド、アニオン性のエチレン性不飽和化合物、カチオン性のエチレン性不飽和化合物、非イオン性のエチレン性親水性不飽和化合物、エチレン性疎水性不飽和化合物がある。

【0047】エチレン性不飽和カルボン酸エステルは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、プロポキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、イソプロポキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、およびエポキシアクリレート類やウレタンアクリレート類のジビニル化合物等をあげることができる。

【0048】本発明で使用されるエチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルは、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル、シトラコン酸モノアルキルエステル等が例示される。

【0049】エチレン性不飽和ジカルボン酸ジエステルは、マレイン酸ジアルキルエステル、フマル酸ジアルキルエステル、イタコン酸ジアルキルエステル、シトラコン酸ジアルキルエステル等が例示される。

【0050】エチレン性不飽和カルボン酸アミドの例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N, N-ジエチルメタクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-アクリロイルピロリジン、N-アクリ

ロイルピペリジン、N-アクリロイルヘキサヒドロアゼピン、N-アクリロイルモルホリン、N, N-ジ-n-プロピルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-n-ヘキシルアクリルアミド、N-n-ヘキシルメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-n-オクチルアクリルアミド、N-n-オクチルメタクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-ドデシルアクリルアミド、N-n-ドデシルメタクリルアミド、N, N-ジグリシジルアクリルアミド、N, N-ジグリシジルメタクリルアミド、N-(4-グリシドキシブチル)アクリルアミド、N-(4-グリシドキシブチル)メタクリルアミド、N-(5-グリシドキシペンチル)アクリルアミド、N-(6-グリシドキシヘキシル)アクリルアミド、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、N, N'-エチレンビスアクリルアミド、N, N'-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、マレイン酸ジアミド、マレイン酸モノアミド、フマル酸ジアミド、フマル酸モノアミド、イタコン酸ジアミド、イタコン酸モノアミド等をあげることができる。

【0051】前記したエチレン性不飽和カルボン酸以外のアニオン性のエチレン性不飽和化合物には、エチレン性不飽和スルホン酸、およびその他のアニオン性不飽和化合物があげられ、これらの群より選択される一種以上の化合物が用いられる。

【0052】エチレン性不飽和スルホン酸としては、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸等のスルホン酸およびそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等をあげることができる。

【0053】その他のアニオン性不飽和化合物としては、リン酸モノ(2-ヒドロキシエチル)メタクリルエステル等のリン酸およびそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等をあげることができる。

【0054】カチオン性のエチレン性不飽和化合物は、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート(DA)、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート(DM)、N, N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド(DMAPA)、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド(DMAPMA)等の塩基性ビニル化合物とそれらの塩および、アリルアミン、N-メチルアリルアミン、2-メチルアリルアミン、ジアリルアミン等のアリルアミン類とそれらの塩等がある。さらには、DA、DM、DMAPAA、DMPMA等をジメチル硫酸、メチルク



ロライドやメチルプロマイド等のハロゲン化アルキル類、アリルクロライド、ベンジルクロライドやベンジルプロマイド等のハロゲン化ベンジル類、エピクロヒドリンやエピブクロヒドリン等のエピハロヒドリン類、プロピレンオキシドやスチレンオキシド等のエポキシ類で四級化したビニル化合物や、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドなどをあげることができる。

【0055】非イオン性のエチレン性親水性不飽和化合物は、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニル-5-メチルオキサゾリドン、N-ビニルスクシンイミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルカプロラクタム、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アリルアルコール、メタリルアルコール等をあげることができる。

【0056】また、エチレン性不飽和カルボン酸エステルおよびビニルエステル化合物以外のエチレン性疎水性不飽和化合物は、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、ジエン化合物、ビニルアルキルエーテル化合物、その他のビニル化合物、および疎水性アリル化合物からなる群より選択された一種以上の化合物である。

【0057】芳香族ビニル化合物は、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -クロロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、o-クロロスチレン、2,5-ジクロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、ジメチルスチレン、ジビニルベンゼン等をあげることができる。

【0058】シアン化ビニル化合物は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等をあげることができる。ジエン化合物は、アレン、ブタジエン、イソプレン等のジオレフィン化合物および、クロロプレン等をあげることができる。

【0059】ビニルアルキルエーテル化合物は、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソプロピルエーテル、ビニルn-プロピルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニル2-エチルヘキシルエーテル、ビニルn-オクタデシルエーテル等をあげることができる。

【0060】その他のビニル化合物としては、エチレン、プロピレン、ブテン、 $\alpha$ -オレフィン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン類、アジピン酸ジビニル、セバシン酸ジビニル等のジビニルエステル類、ジエチルフマレート、ジメチルイタコネート等のカルボン酸ジアリルエステル類、マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等をあげることができる。

【0061】疎水性のアリル化合物としては、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、ジエチレングリコールジアリルカーボネート、トリアリルシアヌレート等をあげることができる。

【0062】本発明で使用されるカルボキシル基変性ポリビニルアルコールの重合度は、概ね100~5000、好ましくは200~3000、ケン化度はケン化前のビニルエステル化合物に対して60~100モル%、カルボキシル基含量は0.05~50モル%、好ましくは0.1~30モル%の範囲にある。

【0063】水分散性の合成高分子化合物のなかには、所謂合成ラテックス、エマルションの形態をとるものも含まれる。ポリブタジエンラテックス、スチレン-ブタジエン系ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン系ラテックス、メチルメタアクリレート-ブタジエン系ラテックス、2-ビニルピリジン-スチレン-ブタジエンラテックス、クロロプレンラテックス、イソプレンラテックス、ポリスチレンエマルション、ウレタンエマルション、アクリルエマルション、酢酸ビニル系エマルション、酢酸ビニル-エチレン(EVA)系エマルション、アクリレート-スチレン系エマルション、塩化ビニルラテックス、塩化ビニリデンラテックス、エポキシ系エマルション等で称されるもののなかで、カルボキシル基変性されているものが本願の水分散性の合成高分子化合物に該当する。

【0064】本発明において、好ましく用いられるカルボキシル基を含む高分子化合物は、多糖類およびエチレン性不飽和化合物の重合体であり、特に前者においてはカルボキシメチルセルロース、後者においては(メタ)アクリルアミド系重合体、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、及びビニルピロリドン系重合体が好ましく、さらに後者においては

①エチレン性の不飽和カルボン酸アミド化合物1~100重量%と、共重合可能なエチレン性の不飽和化合物0~99重量%との重合体である(メタ)アクリルアミド系重合体、

②エチレン性の不飽和カルボン酸と、酢酸ビニルとの重合体をケン化して製造されたものであるカルボキシル基変性ポリビニルアルコール、

③N-ビニル-2-ピロリドン1~99.9重量%と、共重合可能なエチレン性の不飽和化合物0.1~99重量%との重合体であるビニルピロリドン系重合体が好ましい。

【0065】本発明の分散溶液中に含まれるリン酸カルシウムは、リン酸に由来する部分とカルシウム原子の合計が50重量%以上含まれるものである。例としてはヒドロキシアパタイト、フッ素アパタイト、塩素アパタイト、炭酸含有アパタイト、マグネシウム含有アパタイト、鉄含有アパタイト等のアパタイト化合物、リン酸三カルシウム等が挙げられる。

【0066】本発明のリン酸カルシウムに含まれるアパタイト化合物は、基本組成が $M_x(RO_4)_yX_z$ で表される。 $M$ サイトがカルシウムイオン( $Ca^{2+}$ )、 $RO_4$  サイトがリン酸イオン( $PO_4^{3-}$ )、 $X$  サイトが水酸化物イオン( $OH^-$ )の場合には、 $x=10$ 、 $y=6$ 、 $z=2$ となり、一般的にヒドロキシアパタイトと呼ばれる化合物である。 $M$ 、 $RO_4$ 、 $X$ の各サイトは、種々のイオン等と置換が可能であり、また、空孔ともなり得るものである。置換量および空孔量は、そのイオン等の種類により異なるが、リン酸に由来する部分とカルシウム原子の合計が50重量%以上含まれていれば、他のイオン等と置換されていても、空孔であっても差し支えない。

【0067】リン酸に由来する部分とカルシウム原子の合計が50重量%を下回るとリン酸カルシウムとしての特性が失われることがあるために好ましくない。 $M$  サイトは基本的に $Ca^{2+}$ であるが、置換可能なイオン種の例として、 $H^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $H_3O^+$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Ra^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Y^{3+}$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Zr^{4+}$ 等があげられる。 $RO_4$  サイトは基本的に $PO_4^{3-}$ であるが、置換可能なイオン種の例として、 $SO_4^{2-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $PO_3F^{2-}$ 、 $AsO_4^{3-}$ 、 $VO_4^{3-}$ 、 $CrO_4^{3-}$ 、 $BO_3^{3-}$ 、 $SiO_4^{4-}$ 、 $GeO_4^{4-}$ 、 $BO_4^{5-}$ 、 $AlO_4^{5-}$ 、 $H_4O_4^{4-}$ 等があげられる。 $X$  サイトに入るイオン種や分子の例として、 $OH^-$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $O^{2-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $H_2O$ 等があげられる。

【0068】本発明の分散溶液中に含まれるリン酸カルシウムの粒径は500nm以下である。粒径が500nmを越えると粒子が分散溶液から沈降分離しやすくなり、分散溶液の安定性に欠けるため適当ではない。また、リン酸カルシウム結晶構造についてはいかなるものでもよく、非晶質でもよい。さらに、リン酸カルシウムの形状についても特に制限はなく、球形、針状、柱状、不定形等いかなる形状でもかまわない。粒径分布についても、粒径が500nm以下であれば特に制限はない。ここで用いる粒径とは、粒子の長軸径を示す。

【0069】カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物／リン酸カルシウム微粒子分散溶液を製造する方法(複合化)のなかで、分散安定性の優れた分散液を得るためには、リン酸カルシウムをカルボキシル基を含有する水溶性または水分散性の高分子化合物存在下に製造するのが特に好ましい。リン酸カルシウムの製造方法は、カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物存在下に製造可能な方法であれば、いかなる製造方法でもかまわないが、所謂湿式法(液相法／沈殿法)が好ましい。湿式法は、カルシウム化合物

(懸濁)水溶液とリン酸あるいはリン酸塩水溶液を混合することによりリン酸カルシウムを合成する方法であり、一般的には両液を同時滴下か、一方の溶液の中へ他方の溶液を滴下する方式がとられる。滴下時間については特に制限はないが、概ね5分～24時間である。反応は滴下終了後、必要に応じて熟成させる。

【0070】カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物はリン酸カルシウムが生成する反応液中に存在させればよく、カルシウム化合物(懸濁)水溶液、リン酸あるいはリン酸塩水溶液いずれかに混合しておいてもよいし、両方に混合しておいてもよい。また、両者とは別に独立して反応器の中へ連続的あるいは断続的に添加してもよい。但し、未ケン化部含量が多い(概ね5～60モル%)カルボキシル基変性ポリビニルアルコールを複合化する場合など、アルカリ加水分解反応を受ける成分を高分子化合物の中に含有するものに関しては、特に原料として水酸化カルシウム等のアルカリ性の高い物質をカルシウム源として用いる場合には注意が必要である。例えば、水酸化カルシウムとカルボキシル基変性ポリビニルアルコールとを混合しておく、未ケン化部の加水分解反応が副反応として生じるため問題となることがある。このような場合には、水酸化カルシウムが加水分解反応で消費される分量のリン酸が過剰になるため反応液のpH低下を招き、リン酸カルシウムの生成が不完全になるとともに、複合化が不良になり、反応液の分離、沈降を生じることがある。この問題を解決するには、水酸化カルシウムとカルボキシル基変性ポリビニルアルコールを分けて、両者あるいは一方を滴下すればよく、リン酸カルシウムの反応が優先するため副反応を抑えることができる。この方法により未ケン化部を含有するカルボキシル基変性ポリビニルアルコール／リン酸カルシウム分散溶液が製造できる。ケン化により生じる酢酸ナトリウム等の影響が問題にならない場合には、未ケン化部に相当する量のアルカリを添加して、予めケン化反応を行った後に複合化反応を行ってもよいが、不純物による着色などの影響を抑えることができるため、完全ケン化タイプのカルボキシル基変性ポリビニルアルコールを用いるほうが好ましい。しかしながら、(メタ)アクリルアミド系重合体のように、加水分解反応によりカルボキシル基を生成するものは、複合化反応の際に加水分解反応をむしろ積極的に起こしても良いことがある。

【0071】合成に用いるカルシウム塩としては、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム・2水和物等があげられる。リン酸塩としては、リン酸2水素アンモニウム、リン酸水素2アンモニウム、およびアンモニウム塩以外のこれらのナトリウム、カリウム塩等があげられる。目的とする化合物以外の、反応に伴ない副生する有機あるいは無機塩は、用途によっては除去する必

要があり、その際は透析など既知の方法で脱塩する。リン酸カルシウムを目的化合物とする場合には、水酸化カルシウムとリン酸を原料にすれば副生塩は発生しないため特に好ましい。また、リン酸カルシウムの中でもアパタイト構造をとるものはその構造の柔軟さから前述のように各種イオンと置換できることが知られており、必要に応じてカルシウムおよびリン酸以外のイオン種を含む化合物を併用することもできる。

【0072】カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物とリン酸カルシウムの重量比は10:90~99.99:0.01、好ましくは20:80~99.99:0.01、さらに好ましくは30:70~99:1の範囲である。リン酸カルシウムの量が0.01%より少ないとリン酸カルシウムを添加する効果が乏しく、90%を越えると分散安定性が不良で沈降、分離を起こしやすくなり、均一な複合体を形成できなくなるため好ましくない。

【0073】通常は反応溶液を所定温度に保つことにより反応を行う。反応中同一温度に保つ必要はなく、反応の進行にともない適宜変えてよく、必要に応じて加熱あるいは冷却しながら行う。反応温度により生成するリン酸カルシウム粒子の大きさが変化するため、反応温度を変えることにより粒径を変えることができる。反応温度は概ね5~95℃の範囲にある。反応器内の雰囲気は特に限定はなく通常は空気中で行われるが、リン酸カルシウムの組成をコントロールするには窒素ガスのような不活性ガスで置換した方がよい。合成時間は特に限定はないが、滴下、熟成時間を合わせて概ね1~120時間である。

【0074】攪拌方法については、均一に混合される方法であれば特に制限はなく、例として回転による方法、超音波による方法等があげられる。攪拌羽根を用いたバッチ式の反応容器を用いる場合、攪拌羽根の形状や溶液粘度等に影響されるため一概にはいえないが、攪拌速度は概ね30~10000rpmの範囲である。

【0075】反応溶媒としては水を用いるが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の有機溶剤を併用してもよい。

【0076】合成する際の濃度は特に制限はないが、リン酸カルシウムとカルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物の固形分を合わせて概ね0.5~60重量%の範囲であり、好ましくは1~50重量%の範囲にある。50重量%を越えると分散液の粘度が高くなり、取り扱いが困難となる場合がある。

【0077】リン酸カルシウムは、反応時のpHにより生成するリン酸カルシウムの種類が異なるため、特定の種を製造する場合にはpHを調整しながら行うこともある。pH調整は、アンモニアガス、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等により行うことができ

る。特に、①目的化合物がpH変化により溶解する場合、②カルボキシル基の解離状態変化により複合体が分離するような場合には厳密にpH調整を行う必要がある。例えば、ヒドロキシアパタイト（リン酸カルシウム）の場合には、反応後は②の理由からpH5以下にならないように適宜アルカリを添加して調整する。

【0078】かくして得られる安定性に優れるカルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物／リン酸カルシウム微粒子分散溶液は、均一なエマルジョン溶液であり、長時間静置しておいても沈降、分離を起こさない。ここで言う安定性に優れるものとは、製造直後に混在する沈降粒子（一夜放置で沈降）を除いて、製造後沈降あるいは分離する固形物重量が、1ヶ月経過した時点で1重量%以下のもの、あるいは2000rpmで10分間遠心処理を行っても沈降や分離を起こさないものを言う。

【0079】本発明で使用されるカルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物／リン酸カルシウム複合体は、このようにして得られる分散安定性に優れるカルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物／リン酸カルシウム微粒子分散溶液から水を除去することにより固形化し、製造される。複合体を粉末化する方法は、複合体の分散溶液をそのまま、あるいは濃縮処理やpH調整、必要に応じてエチレングリコールやグリセリン等の公知の可塑剤や、架橋剤、増粘剤、充填剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等の添加剤を混合した後に、噴霧乾燥する方法、凍結乾燥後に粉碎し粉末化する方法、乾燥機などで乾燥後粉碎機等で粉碎し粉末化する方法、あるいは水と混和するが複合体を溶解しないメタノールのような有機溶剤または硫酸ナトリウムのような塩析効果の高い化合物を用いることにより固体分離処理を行い、乾燥後粉末化する方法などが可能であるが、噴霧乾燥する方法、凍結乾燥後に粉碎する方法が好ましい。

【0080】本発明に用いる、カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物／リン酸カルシウム微粒子分散溶液、またはその分散溶液から製造される高分子化合物／リン酸カルシウム微粒子複合体を含有する化粧料については特に制限はなく、形態としては、例えば水性液状、乳液状、オイル状、クリーム状、ゲル状、フォーム状、スプレー状、ケーキ状、スティック状、粉末状等があげられる。化粧料としては、例えばパウダーファンデーション、フェイスパウダー、白粉、スティック状ファンデーション、乳液状ファンデーション、頬紅、アイシャドウ、アイライナー、口紅、クリーム、ベースクリーム、ボディーパウダー、リキッドファンデーション、乳液、ローション、化粧水、日焼け止めクリーム、制汗剤、バック、ボディーシャンプー、石鹸、シャンプー、リンス、コンディショナー、ヘアトリートメント、入浴剤等があげられる。

【0081】本発明の化粧料に用いられる高分子化合物／リン酸カルシウム微粒子の配合量は、化粧料中に0.1～95重量%、好ましくは0.5～80重量%である。また、化粧料には高分子化合物／リン酸カルシウム微粒子のほかに、必要に応じて通常化粧料に配合される成分、例えば油剤、顔料、界面活性剤、保湿剤、水溶性高分子、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、抗菌剤、pH調整剤、溶媒、その他の成分を適宜配合することができる。

【0082】油剤の例としては、セチルアルコール、イソステアリルアルコール、ラウリルアルコール、ヘキサデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ステアリルアルコール、パルミチルアルコール、セトステアリルアルコール、オレイルアルコール、オクチルドデカノール等の高級アルコール、グリセリン、ソルビトール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ブチレングリコール等の多価アルコール、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の脂肪酸、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ラウリン酸ヘキシル、オレイン酸デシル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸セチル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、モノステアリン酸グリセリン、トリミリスチン酸グリセリン、フタル酸ジエチル、モノステアリン酸エチレングリコール、オキシステアリン酸オクチル等のエステル類、流動パラフィン、セレシン、イソパラフィン、ワセリン、スクワラン等の炭化水素、ラノリン、還元ラノリン、カルナバロウ、蜜ロウ、鯨ロウ、キャンデリラロウ、モンタンロウ等のロウ、ミンク油、カカオ脂、パーム核油、ヤシ油、ツバキ油、ゴマ油、ヒマシ油、オリーブ油等の油脂、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロゲンポリシロキサン等のシリコーン化合物、パーフルオロデカリン、フッ素化シリコーン樹脂等のフッ素系油剤等があげられる。

【0083】顔料の例としては酸化チタン、酸化亜鉛、黄色酸化鉄、赤色酸化鉄、黒酸化鉄、雲母チタン、マイカ、合成雲母、金雲母、タルク、セリサイト、モンモリロナイト、ゼオライト、ヘクトライト、カオリン、ベントナイト、ヒドロキシアパタイト、第二リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、硫酸バリウム等の無機顔料、ポリスチレンパウダー、ポリエステルパウダー、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、ポリプロピレンパウダー、セルロースパウダー等の有機パウダー等があげられる。

【0084】界面活性剤としては、アニオン型界面活性剤、カチオン型界面活性剤、ノニオン型界面活性剤、両性界面活性剤、その他の界面活性剤があげられ、アニオ

ン型界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、エーテルカルボン酸塩、N-アシルサルコシン塩、N-アシルグルタミン酸塩、硫酸第一アルキル塩、硫酸第二アルキル塩、硫酸アルキルポリオキシエチレン塩、硫酸モノアシルグリセリン塩、アシルアミノ硫酸エステル塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩、アシルイセチオン酸塩、リン酸アルキル塩、リン酸アルキルポリオキシエチレン塩等があげられる。カチオン型界面活性剤の例としては、第一級アミン塩、脂肪酸ポリオキシエチレンポリアミド、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルイミダゾリン塩、ベンザルコニウム塩、ベンゼトニウム塩、アルキルポリオキシエチレンアミン等があげられる。ノニオン型界面活性剤の例としては、アルキルポリオキシエチレンエーテル、アルキルポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル、脂肪酸ポリオキシエチレンエステル、脂肪酸ポリオキシエチレンソルビタンエステル、脂肪酸ポリオキシエチレンソルビトールエステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、脂肪酸ソルビタンエステル、脂肪酸ポリグリセリンエステル、脂肪酸 $\gamma$ -糖エステル、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド等があげられる。両性界面活性剤としてN-アルキルジメチルベタイン、 $\alpha$ -トリメチルアンモニオ脂肪酸、N-アルキル $\beta$ -イミノプロピオン酸塩、2-アルキルイミダゾリン誘導体、レシチン、アルキルアミノオキサイド等があげられる。その他の界面活性剤として、アルキル変性ポリシロキサン、フェニル変性ポリシロキサン、環状ポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコーン、アルコール変性シリコーン等のシリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等があげられる保湿剤の例としては、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ソルビトール、キシリトール、エリスリトール、マルチトール、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、ピロリドンカルボン酸塩等があげられる。

【0085】水溶性高分子の例としては、クインスीड、アラビアガム、トラガカント、ガラクトン、グアーガム、カラヤガム、カラギーナン、ベクチン、寒天、デンプン、ローカストビーンガム等の植物系高分子、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、プルラン、カードラン等の微生物系高分子、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等の動物系高分子、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルキチン、カルボキシメチルデンプン、アルギン酸プロピレングリコール等の半合成系高分子化合物、ポリアクリルアミド系高分子、ポリアクリル酸系高分子、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルメチルエーテル、ポリオキシエチレン系高分子、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体

系高分子、ポリビニルアルコール系高分子、ポリビニルピロリドン系高分子、ポリエチレンイミン等の合成系高分子等があげられる。

【0086】紫外線吸収剤の例としては、パラアミノ安息香酸、パラアミノ安息香酸エチル、パラアミノ安息香酸グリセリル等の安息香酸系紫外線吸収剤、アントラニル酸メチル等のアントラニル酸系紫外線吸収剤、サリチル酸メチル、サリチル酸-2-エチルヘキシル、サリチル酸フェニル等のサリチル酸系紫外線吸収剤、パラメトキシケイ皮酸、パラメトキシケイ皮酸-2-エチルヘキシル等のケイ皮酸系紫外線吸収剤、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸ナトリウム、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸ナトリウム等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ウロカニン酸、ウロカニン酸エチル等のウロカニン酸系紫外線吸収剤、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、4-メトキシ-4'-tert-ブチルベンゾイルメタン等があげられる。

【0087】酸化防止剤の例としては、トコフェロール、アスコルビン酸、フィチン、ブチルヒドロキシアニソール、ジブチルヒドロキシルエーテル等があげられる。

【0088】防腐剤の例としては、パラオキシ安息香酸アルキル、安息香酸、安息香酸ナトリウム、フェノキシエタノール、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム等があげられる。

【0089】抗菌剤の例としては、安息香酸、サリチル酸、石炭酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸アルキル、パラクロルメタクレゾール、ヘキサクロロフェン、塩化ベンゾルコニウム、塩化クロルヘキシジン、トリクロロカルバニド、フェノキシエタノール等があげられる。

【0090】pH調製剤の例としては、乳酸、クエン酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸、グリコール酸、グルタチオン、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等があげられる。

【0091】溶媒の例としては、精製水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エーテル、LPG、揮発性シリコン、代替フロン等があげられる。

【0092】その他の成分として、アラニン、エドト酸ナトリウム塩、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、リン酸等のキレート剤、1-メントール、ハッカ油等の清涼剤、グリチルレチン酸、トラネキサム酸、アズレン等の抗炎症剤、ビタミン類およびその誘導体、色素、香料等があげられる。

【0093】

【実施例】以下、実施例で本発明を詳細に説明するが、

本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下の例において用いる部および%は特記のない限り重量基準を示す。粘度は25℃においてB型粘度計（（株）トキメック社製）により計測した値である。分子量はGPC分析法により行い、カラムはShodex OH-pak SB-80M+SB-804、溶離液は(Na<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub> -KH<sub>2</sub> PO<sub>4</sub> (50mM)-NaNO<sub>3</sub> (0.1M), pH6.5)を用いて測定を行った。粒度測定は、Microtrac HRA 9320-X100 (Leed+Northrup社製)を用いて行った。透過型電子顕微鏡(TEM)観察は、H-300型日立電子顕微鏡(日立製作所社製)を用いて行った。

【0094】〔重合体製造例〕攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに、N-ビニル-2-ピロリドン47.39g、マレイン酸2.61g、次亜リン酸ナトリウム-水和物0.25g、40%水酸化ナトリウム水溶液3.59g、蒸留水441.16gを混合溶解し、pHを7.5に調整した。窒素ガスを液面上部から一定流量で流しながら溶液の温度を80℃に調整した後、4,4'-アゾビス(2-シアノ吉草酸)(V-501:和光純薬社製)0.25gを溶解したメタノール溶液2.5gを添加し、3時間重合反応を行なった。30℃以下に冷却して反応を終了させ、25℃におけるブルックフィールド粘度が99.3 mPa・sのビニルピロリドン系重合体水溶液(固形分濃度10.96%)を得た。重量平均分子量は、310,000であった。

【0095】〔微粒子分散溶液製造例1〕攪拌機、温度計を備えた丸底セパラブルフラスコに、重合体製造例で得られたビニルピロリドン系重合体水溶液228.10g、蒸留水353.46gを入れ、10%水酸化ナトリウム水溶液0.65gを加えた後に、水酸化カルシウム18.44gを攪拌しながら加えて懸濁液とした。懸濁液の温度を40℃に調整し、攪拌速度300rpmで攪拌しながら、10.5%リン酸水溶液138.95g、蒸留水261.05gを混合溶解した水溶液を、マイクロチューブポンプを用いて連続的に2時間かけて添加した。添加後さらに40℃で2時間反応を行ない、ビニルピロリドン系重合体/リン酸カルシウム微粒子分散溶液(B-1)を得た。得られた微粒子分散溶液のpHは9.21であり、沈降物の生成はほとんど認められず、数週間静置しても分離、沈降等の変化を起こさずに安定であった。さらに、得られた微粒子分散溶液を2,000rpmで10分間遠心処理を行ったが、分離、沈降等の変化は認められなかった。反応液の固形分濃度は5.3%であった。さらに、得られた微粒子分散溶液をロータリーエバポレーターにて濃縮し、固形分濃度14.0%に濃縮されたビニルピロリドン系重合体/リン酸カルシウム微粒子分散溶液(C-1)を得た。

【0096】〔微粒子分散溶液製造例2〕攪拌機、温度計を備えた丸底セパラブルフラスコに、予め蒸留水で溶解しておいたカルボキシル基変性ポリビニルアルコール(PVA SK-5102; (株)クラレ社製)水溶液

( 9.96% ) 251.00g、蒸留水330.56gを入れ、10%水酸化ナトリウム水溶液0.48gを加えた後に、水酸化カルシウム18.44gを攪拌しながら加えて懸濁液とした。懸濁液の温度を40℃に調整し、攪拌速度300rpmで攪拌しながら、10.5%リン酸水溶液138.95g、蒸留水261.05gを混合溶解した水溶液を、マイクロチューブポンプを用いて連続的に2時間かけて添加した。添加後さらに40℃で2時間反応を行ない、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール／リン酸カルシウム微粒子分散溶液 ( B-2 ) を得た。得られた分散溶液のpHは8.51であり、沈降物の生成はほとんど認められず、数週間静置しても分離、沈降等の変化を起こさずに安定であった。さらに、得られた微粒子分散溶液を2,000rpmで10分間遠心処理を行ったが、分離、沈降等の変化は認められなかった。反応液の固形分濃度は5.0%であった。この分散溶液を希釈し、コロジオン膜張付銅メッシュ上で乾燥して撮影した透過型電子顕微鏡写真を図1に示す。この図は粒径が250nm程度のリン酸カルシウム粒子が凝集することなく分散していることを示す。さらに、得られた微粒子分散溶液をロータリーエバポレーターにて濃縮し、固形分濃度23.1%に濃縮されたカルボキシル基変性ポリビニルアルコール／リン酸カルシウム微粒子分散溶液 ( C-2 ) を得た。

【0097】〔微粒子分散溶液製造例3〕攪拌機、温度計を備えた丸底セパラブルフラスコに、予め蒸留水で溶解しておいたカルボキシルメチルセルロース ( セロゲン F-5A ; 第一工業製薬 ( 株 ) 社製 ) 水溶液 ( 9.98% ) 62.63g、蒸留水82.76gを入れた後に、水酸化カルシウム4.61gを攪拌しながら加えて懸濁液とした。懸濁液の温度を40℃に調整し、攪拌速度300rpmで攪拌しながら、10.6%リン酸水溶液34.57g、蒸留水65.43gを混合溶解した水溶液を、マイクロチューブポンプを用いて連続的に2時間かけて添加した。添加後さらに40℃で2時間反応を行ない、カルボキシルメチルセルロース／リン酸カルシウム微粒子分散溶液 ( B-3 ) を得た。得られた分

散溶液のpHは11.80であり、沈降物の生成はほとんど認められず、数週間静置しても分離、沈降等の変化を起こさずに安定であった。さらに、得られた微粒子分散溶液を2,000rpmで10分間遠心処理を行ったが、分離、沈降等の変化は認められなかった。化粧料用の試験に用いるため、10.6%リン酸水溶液を加え、pHを7.05に調製した。pH調整後の分散溶液の固形分濃度は5.1%であった。さらに、得られた微粒子分散溶液をロータリーエバポレーターにて濃縮し、固形分濃度12.9%に濃縮されたカルボキシルメチルセルロース／リン酸カルシウム微粒子分散溶液 ( C-3 ) を得た。

【0098】〔複合体粉末製造例1〕微粒子分散溶液製造例1で得られた微粒子分散溶液 ( B-1 ) をスプレードライヤー ( パルビスミニスプレー GA-31 ; ヤマト科学 ( 株 ) 社製 ) にて乾燥・粉末化し、粒度D50が6.3μmのビニルピロリドン系重合体／リン酸カルシウム微粒子複合体粉末 ( D-1 ) を得た。

【0099】〔複合体粉末製造例2〕微粒子分散溶液 ( B-1 ) を微粒子分散溶液製造例2で得られた微粒子分散溶液 ( B-2 ) に変えた以外は複合体粉末製造例1と同様の操作を行い、粒度D50が3.7μmのカルボキシル基変性ポリビニルアルコール／リン酸カルシウム微粒子複合体粉末 ( D-2 ) を得た。

【0100】微粒子分散溶液製造例1～3、複合体粉末製造例1、2で得られた微粒子分散溶液、複合体粉末、およびヒドロキシアパタイト ( 粒度D50 : 1.5μm ) を用い、以下に示す化粧料を作成した。

【0101】〔実施例1～3、比較例1、2〕クリーム表1に示す組成のクリームを次のようにして調製した。表1中の ( 1 ) ～ ( 7 ) の油相成分、および ( 8 ) ～ ( 11 ) の水相成分を各々75℃で加熱混合した後、油相成分を水相成分に添加して乳化する。冷却後、さらに ( 12 ) を添加する。

【0102】

【表1】



表1

配合成分		配合量(重量%)				
		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
(1) ステアリルアルコール		6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
(2) ステアリン酸		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(3) ラノリン		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
(4) スクワラン		9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
(5) セチルアルコール		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
(6) ポリオキシエチレンセチルエーテル		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(7) グリセリルモノステアリン酸エステル		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(8) 1,3-ブチレングリコール		6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
(9) プロピレングリコール		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(10) 精製水		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
(11)-1 微粒子分散液製造例1より得られた分散液 C-1		5.0*	—	—	—	—
(11)-2 微粒子分散液製造例2より得られた分散液 C-2		—	5.0*	—	—	—
(11)-3 微粒子分散液製造例3より得られた分散液 C-3		—	—	5.0*	—	—
(11)-4 炭酸カルシウム		—	—	—	5.0	—
(11)-5 ヒドロキシアパタイト		—	—	—	—	5.0
(12) 香料		適量	適量	適量	適量	適量

\*不揮発分換算

【0103】〔実施例4～6、比較例3、4〕乳液  
表2に示す組成の乳液を次のようにして調製した。表2  
中の(1)～(6)の油相成分、および(7)～(1  
1)の水相成分を各々75℃で加熱混合した後、油相成

分を水相成分に添加して乳化する。冷却後、さらに(1  
2)を添加する。

【0104】

【表2】

表2

配合成分		配合量(重量%)				
		実施例4	実施例5	実施例6	比較例3	比較例4
(1) ステアリルアルコール		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(2) ステアリン酸		2.2	2.4	2.0	2.4	2.4
(3) ラノリン		1.9	2.0	1.6	2.0	2.0
(4) 流動パラフィン		2.8	3.0	2.5	3.0	3.0
(5) ミリスチン酸イソプロピル		7.9	8.5	7.0	8.5	8.5
(6) グリセリルモノステアリン酸エステル		1.9	2.0	1.6	2.0	2.0
(7) トリエタノールアミン		1.0	1.1	0.9	1.1	1.1
(8) 精製水		68.8	66.6	72.6	66.6	66.6
(9)-1 微粒子分散液製造例1より得られた分散液 C-1		11.2*	—	—	—	—
(9)-2 微粒子分散液製造例2より得られた分散液 C-2		—	12.0*	—	—	—
(9)-3 微粒子分散液製造例3より得られた分散液 C-3		—	—	9.8*	—	—
(9)-4 炭酸カルシウム		—	—	—	12	—
(9)-5 ヒドロキシアパタイト		—	—	—	—	12
(10) カルボキシメチルセルロースナトリウム		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(11) プロピレングリコール		1.9	2.0	1.6	2.0	2.0
(12) 香料		適量	適量	適量	適量	適量

\*不揮発分換算

【0105】〔実施例7～9、比較例5、6〕化粧水  
表3に示す組成の化粧水を次のようにして調製した。表  
3中の(1)～(6)の各成分を(7)の精製水に添

加、混合する。

【0106】

【表3】



表3

配合成分		配合量(重量%)				
		実施例7	実施例8	実施例9	比較例5	比較例6
(1)	エタノール	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
(2)	1,3-ブチレングリコール	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
(3)	グリセリン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(4)	ポリオキシエチレンセチルエーテル	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
(5)-1	微粒子分散溶液製造例1より得られた分散溶液 C-1	3.0*	—	—	—	—
(5)-2	微粒子分散溶液製造例2より得られた分散溶液 C-2	—	3.0*	—	—	—
(5)-3	微粒子分散溶液製造例3より得られた分散溶液 C-3	—	—	3.0*	—	—
(5)-4	炭酸カルシウム	—	—	—	3.0	—
(5)-5	ヒドロキシアパタイト	—	—	—	—	3.0
(6)	香料	適量	適量	適量	適量	適量
(7)	精製水	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4

\*不揮発分換算

【0107】〔実施例10、11、比較例7、8〕パウダーファンデーション

表4に示す組成のパウダーファンデーションを次のようにして調製した。表4中の(1)～(5)の粉末成分、(6)、(7)の油相成分を各々混合した後に油相成分

および(8)香料を粉末成分に添加して均一に混合し、金型で成形する。

【0108】

【表4】

表4

配合成分		配合量(重量%)			
		実施例10	実施例11	比較例7	比較例8
(1)	セリサイト	60.0	60.0	60.0	60.0
(2)-1	複合体粉末製造例1より得られた複合体粉末 D-1	15.0	—	—	—
(2)-2	複合体粉末製造例2より得られた複合体粉末 D-2	—	15.0	—	—
(2)-3	タルク	—	—	15.0	—
(2)-4	ヒドロキシアパタイト	—	—	—	15.0
(3)	酸化チタン	10.0	10.0	10.0	10.0
(4)	黄色酸化鉄	5.0	5.0	5.0	5.0
(5)	酸化鉄(Ⅲ)	2.0	2.0	2.0	2.0
(6)	スクワラン	5.0	5.0	5.0	5.0
(7)	シリコーンオイル	3.0	3.0	3.0	3.0
(8)	香料	適量	適量	適量	適量

【0109】〔官能評価〕実施例1～11および比較例1～8により得られた化粧料を用い、10人を対象として塗布時の伸び・滑らかさ、肌への密着性、自然な仕上がり感、化粧の持続性の評価項目について官能評価を行った。各項目について、非常に良いを評点5、良いを評点4、普通を評点3、悪いを評点2、非常に悪いを評点1とし、平均点5.0～4.0を◎、3.9～3.0を○、2.9～2.0を△、1.9～1.0を×として評価を行った。その結果を表5に示す。

【0110】〔分散性評価〕含水量の多い化粧料である、実施例4～6、比較例3、4により得られた乳液、実施例7～9、比較例5、6により得られた化粧水について、3日間静置した後の化粧料の分散性評価を行った。分散性良好なものを◎とし、少し分離しているものを△、完全に分離してしまうものを×として評価を行った。その結果を表5に示す。

【0111】

【表5】

表5

	実施例											比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7	8
塗布時の伸び、滑らかさ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	△	△	△	△	○	○
肌への密着性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	△	△	○
自然な仕上がり感	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	△	△	×	×	△	△
化粧の持続性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	△	△	○
分散性	—	—	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	—	—	—	△	○	×	×	—	—

【0112】表5の結果からも明らかなように、実施例により得られる化粧料は、比較例に比べていずれの項目においても良好な結果が得られていることがわかる。

【0113】

【発明の効果】本発明は、肌への塗布時の伸びが良好で滑らかに広がり、自然な仕上がり感が得られ、また、化粧持ちにも優れた化粧料を提供することができる。さら

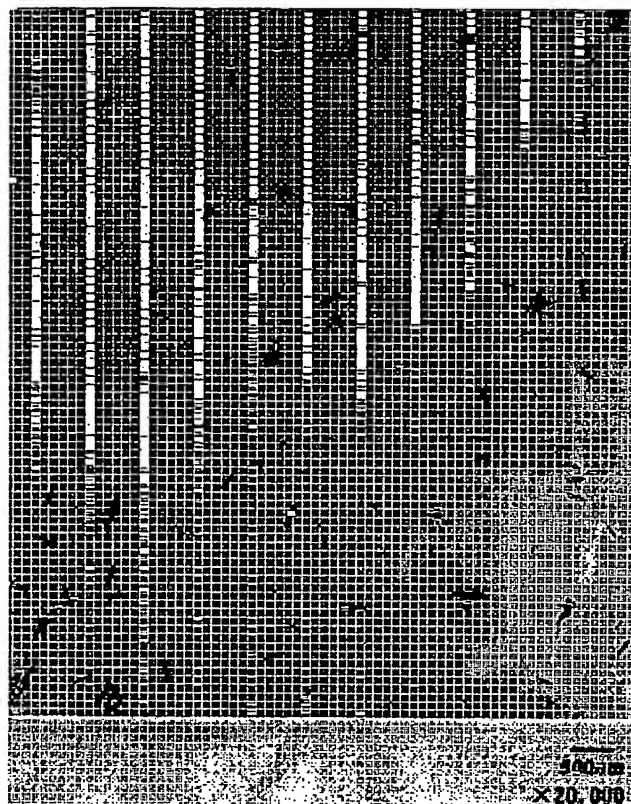
に生体親和性の高いリン酸カルシウムを用いていることから皮膚に対して安全性の高い化粧料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】微粒子分散溶液製造例2で得られたカルボキシル基変性ポリビニルアルコール／リン酸カルシウム微粒子分散溶液(B-2)を希釈し、コロジオン膜張付銅メ

ッシュ上で乾燥して撮影した透過型電子顕微鏡写真を示す図

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4C083 AB232 AB242 AB291 AB292  
AB432 AC022 AC072 AC102  
AC122 AC182 AC242 AC422  
AD091 AD092 AD152 AD211  
AD271 AD512 BB23 CC04  
CC05 CC12 EE07 EE10 FF01